

PAT-NO: JP02001196097A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001196097 A
TITLE: LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: July 19, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AIHARA, SHIGERU	N/A
KIMURA, HIROSHI	N/A
HANABUSA, KIYOSHI	N/A
NISHIMURA, TAKASHI	N/A
SHIODA, HISASHI	N/A
SHIRAGAMI, AKIRA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI ELECTRIC CORP	N/A

APPL-NO: JP2000378829

APPL-DATE: April 2, 1993

INT-CL (IPC): H01M010/40 , H01M004/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery enabling improvement of its discharging capacity and discharging cycle characteristic.

SOLUTION: The lithium secondary battery uses an inorganic oxide as the active material of the positive pole and a carbon as the active material of the negative pole. The electrode comprises at least two or more different average particle sizes of the inorganic oxide or

carbon. In the case that the size of the first particle is 1, the smaller particle is to be 0.3 or less.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-196097

(P2001-196097A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 10/40 4/02		H 0 1 M 10/40 4/02	Z C D

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2000-378829(P2000-378829)
 (62) 分割の表示 特願平5-76847の分割
 (22) 出願日 平成5年4月2日(1993.4.2)

(71) 出願人 000006013
 三菱電機株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
 (72) 発明者 相原 茂
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 木村 寛
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社中央研究所内
 (74) 代理人 100102439
 弁理士 宮田 金雄 (外1名)

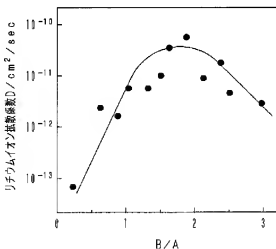
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 放電容量及び放電サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質として無機酸化物を用い、負極活物質としてカーボンを用いるリチウム二次電池において、正極活物質である無機酸化物もしくは負極活物質であるカーボンの平均粒径が少なくとも二種類以上から構成され、第1粒子の粒径を1としたときの小粒子の粒径の比率が0.3以下であるリチウム二次電池電極構造にする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質として無機酸化物を用い、負極活物質としてカーボンを用いるリチウム二次電池において、上記正極活物質である無機酸化物、もしくは負極活物質であるカーボンの平均粒径が少なくとも二種類以上から構成されており、大粒子の粒径を1とした時、小粒子の粒径の比率が0.3以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

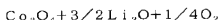
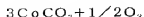
【請求項2】 負極活物質としてカーボンを用いるリチウム二次電池において、上記負極活物質であるカーボンは、その原料、または製造条件、または特性が異なる少なくとも二種類以上から構成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 正極組成が正極活物質である無機酸化物と導電剤である黒鉛と成形助剤であるバインダーとから成るリチウム二次電池において、上記バインダーが粉体である正極活物質と上記導電剤の表面に被覆されている時、上記バインダーの平均被覆厚 t_B (nm) が以下の範囲であることを特徴とするリチウム二次電池。

$$3 \leq t_B \leq 16$$

【請求項4】 正極組成が正極活物質である無機酸化物と導電剤である黒鉛と成形助剤であるバインダーとから成るリチウム二次電池において、上記正極活物質が最密充填となる活物質体積分率を x_{AC} とすると、黒鉛体積分率 x_G が以下の範囲にあることを特徴とするリチウム二次電池。

$$(1-x_{AC})/3 \leq x_G \leq 1-x_{AC}$$



【0004】この反応式で、(1)および(3)は、余分の酸素を必要とするのが特徴である。もし、 $CoCO_3$ のかわりに Co_3O_4 を最初から出発原料として使用すれば、(1)式の反応に対する配量は必要となる。従って、 $CoCO_3$ を用いるよりは、 Co_3O_4 を用いた方が、実用上好都合なところがあると考えられる。場合によっては、リチウムの過酸化物を用いた合成が行われることもある(たとえば、文献(M. G. S. R. Thomas et al. Mat. Res. Bull., 20 (1985) 1137)に示される)。

【0005】このように最適合成法などをめぐって、多くのノウハウが存在し、また特許出願されているのであるが、基本的にこの組成物は電気抵抗値が高く、文献(J. Phys. Chem. Solids, 48, 97 (1987))によれば100Ω・cmである。電気抵抗値が本質的に高い正極材料を用いて正極を作成した場合、電子伝導抵抗損失が大きくなる不利を避けることができない。また、 $LiCoO$

*【請求項5】 正極活物質として無機酸化物を用い、負極活物質としてカーボンを用いるリチウム二次電池において、電極内の空隙率 P (%) が以下の範囲内にあることを特徴とするリチウム二次電池。

$$10 \leq P \leq 30$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

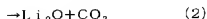
【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、リチウム二次電池用の正極材料として使用されるに好適な $LiCoO_2$ あるいは $LiCoO_2$ を主成分とする組成物、また、このような正極材料を用いる $LiCoO_2$ はコバルト化合物とリチウム塩とを適当な混合比で混合し、比較的高温で焼成され合成されていた。たとえば、文献(Mat. Res. Bull. 1, 15 (1980) 783 K. Mizushima)によると、 $CoCO_3$ と Li_2CO_3 とを900℃、20時間、真空中で予備焼成した後、更に二回の焼成(詳細温度条件不明)を行ない、好適な $LiCoO_2$ を合成していた。混合された $CoCO_3$ と Li_2CO_3 とは、高温で熱分解し、 CO_2 ガスを放出するとともに反応し、 $LiCoO_2$ を生成する。この反応を推測すれば、おそらく次に示す反応式で表されると考えられる。

【0003】

【化1】



※状構造の維持が困難になる。

【0006】一ガリウム二次電池において、負極材料としては以前はリチウム金属単体が用いられていたが、リチウム金属の樹状析出により内部短絡を引き起こす等問題があった。よって近年では負極材料として炭素を用い、リチウムイオンを挿入、脱離させる方法が主流になりつつある。この電極を用いることによってリチウム金属を用いた場合と同程度の電圧を有し、なおかつ樹状析出のない安全性の高い電池が可能になった。この負極の構成は熱分解炭素、カーボンブラック、コークス、グラファイト等の炭素材料を用い、成形のためバインダーを用いて結着させている。

【0007】正極の構成材料としては $LiCoO_2$ のような正極活物質を主成分とし、導電性を向上させるため黒鉛等を加えており、また負極と同様に成型性を持たせるために、バインダーを添加して接合させている。

【0008】これらの電極は、主に湿式成形法により膜成形された後、単位体積当たりの充放電容量を向上させる

ため、プレス圧縮することにより、活物質充填率を増加させる方法がとられている。

【0009】従来のリチウム二次電池においては、上記両電極の間にセパレータを介在させ、電解液として非水系有機溶媒を用いており、電池構造はコイン型もしくは円筒型角型等がある。一般的に電池において大電流を得ようとする場合、電極面積を出来る限り大きくすることが試みられている。特にリチウム二次電池においては、電解液として導電率の比較的低い有機溶媒を用いているので、電極の面積化は特に重要となる。

【0010】図38は例えば「電池便覧」(電池便覧編集委員会編、丸善平成2年発行)の124ページに示された従来のコイン型電池である。図において、1は正極活物質層、2は負極活物質層、3はセパレータ、10はシール材である。このような構造の平板状電池では電極面積を大きくするには限りがあり、事実、大電流を取るタイプの電池として帯状の電極を巻き上げることで電極面積を大きくした円筒型電池が作られている。平板状の電極を用いて面積を得るためには、いわゆる短冊状の電極をつなぐ構造を採るのが従来の方法であった。

【0011】図39は同じく「電池便覧」(電池便覧編集委員会編、丸善平成2年発行)の188ページに示された従来のクラッド式鉛電池の構造である。短冊状の正極1と負極2は共に集電タブと接続棒で樹舌のようにつながれ、セパレータ3を介して配置され、ひとつの容器に入れられる。

【0012】また大面積電極を得る方法として、特開平4-298973号公報に記載されているような折り畳み電池構造が提唱されている。帯状の金属箔からなる集電基材の一方の面に正極活物質を塗布した正極板をその活物質を相対して2つ折りとし、その2つ折りした正極板の間にセパレータを介して負極板を挿入して帯状の極板群を形成し、その極板群を一定の幅で交互に折り曲げて畳んでいくことにより角型の電極構造としたものである。

【0013】リチウム二次電池の開発における重要な指標としては放電容量及びサイクル寿命の二つが挙げられる。二次電池の放電容量においては、活物質重量当たりの放電容量と単位体積当たりの放電容量の2種類の表し方がある。この両性能とも優れた電池が望まれている。重量当たりの放電容量は電極活物質であるカーボンや無機酸化物が、リチウムイオンの反応においてどれだけ挿入・離脱を許容できるかによってその大きさが変化する。また、それぞれの電極の組成、構造がリチウムが反応しやすい状態になっているかによっても影響される。一方単位体積当たりの放電容量では単位体積中に充填されている電極活物質の量に依存している。つまり電極活物質の充填率が単位体積当たりの放電容量に大きく関わってくる。この充填率は活物質の純度や電極の組成に影響されるので、これらの検討することにより体積当たりの

放電容量を上昇させることが考えられるが、従来はこの検討はあまり行われなかった。

【0014】リチウム二次電池の特性としてもう一つはサイクル寿命の向上が挙げられる。先に示したように、リチウム二次電池の負極には、以前はリチウム金属を用いていたが、カーボンを用いることによってサイクル寿命は大幅に改善された。しかし、カーボンにおいても充放電による容量の低下は生じるので、カーボン材の改良が必要になる。このため従来は様々な原料や製造条件で作成したカーボンを用いて負極を作成していた。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】以上のよう従来から、 LiCoO_2 の合成時における LiCoO_2 の生成と分解については、余り採求されてこなかった。すなわち、焼成温度条件として、昇温上限は何度まで許容できるかといった問題に対する回答や報告は皆無であった。また、 LiCoO_2 の Li/Co 比あるいはそのストイキオメトリー(O/Co 比)をどのように制御しないし調整するかといった手法に関しても、詳細な報告は無かった。すなわち、どのような特徴を持つ LiCoO_2 が、リチウム二次電池用正極材料として、最も優れた組成物であるかという点に関して、その評価手段ないし評価の手法が充分に確立されていなかった。

【0016】従って、現状はどのような焼成条件の LiCoO_2 がどのような二次電池特性を示すかの記述に終始している。もちろん、粉末X線回折を行ない、例えば最も強度の大きい(003)面からのピーク($\text{CuK}\alpha$ 線を用い、 $2\theta = 18.8^\circ$ 度付近)と、二番目に強度の大きいピーク($2\theta = 4.5^\circ$ 度付近)の比が大きくなるような焼成条件を探索することは行われている。しかし、このような手法は、発明者らが明らかにするよう、 LiCoO_2 の評価手段として必要ではあるが、充分ではなかった。

【0017】また、 LiCoO_2 の合成にはかなり大きな発熱反応(約40 cal/g)が伴うことを発明者らは見出したが、この発熱反応が充分にうまく放散されない、焼成物が不慮の昇温を引き起こしてしまう。こうした好ましくない不慮の昇温の履歴を採取することから、粉末X線回折法では不可能であった。

【0018】一方、高温焼成は LiCoO_2 にとって、好ましくない熱分解と隣合わせであり、また酸不足発生量も多いことから、低温合成の可能性についても検討が進められている。例えば、文献(Mat. Res. Bull., 27(1992)327 Gummow)によれば、 CoCO_3 と Li_2CO_3 とを用いて、400℃一週間の低温合成が試みられている。しかし、炭酸塩の熱分解にはかなりの温度が必要とされることから、こうした試みには無理があると言わねばならない。 Li_2CO_3 に替えて LiOH を用いれば、低温合成の可能性があるとはいえ、 LiOH は常に空気中から CO_2 を吸収

し、 Li_2CO_3 を生成するので、 Li_2CO_3 の混入量を常時監視しなければならず、したがって、焼成物中の Li/C の比を一定に保持、制御するには困難が伴った。

【0019】また、最終的に望ましい諸特徴を、焼成過程だけで付与するには無理な場合がある。後処理で、所望の諸特徴を与える可能性については、ほとんど検討されていないが、もしそれが実現可能となれば、 LiCOO_2 の合成において、大きな実用上の進歩となることは疑い得ない。

【0020】また正極材料の低い電気伝導度を高くするため、通常 LiCOO_2 に10%程度の黒鉛粉末を添加して正極を作成することが行われてきた。こうした導電材の添加は本来の正極材料の比率を低下させるため、電池の容量低下を引き起こすという問題もあった。

【0021】またこれまで提唱されている折り畳み構造を有するリチウム二次電池は、例えば、前述の特開平4-298973号公報に示されるような構造を持ち、この構造を実現するためには、電極及びセパレータが極めて小さい曲率で曲げられており、この加工性を実現するためには部材は極めて柔軟なものでなければならなかった。セパレータは25 μm 程度の厚みを有するポリマーの多孔体であり、比較的柔軟性に富み、強度も高い。しかし、正極層、及び負極層は、粉末を少量の結合剤で結着させたものであり、比較的柔軟性が劣り、強度も低い。例えば、集電層上に成形された電極板の折り畳みを行なった場合、折り曲げ曲率がある値より小さくなると電極活物質層にクラックが生じ、製造上問題となるばかりでなく、電池運転時に電極能力を充分に引き出せなくなるという問題もあった。

【0022】また現在リチウム二次電池は、大容量化が望まれており、単電池当りの容量を向上させるため、活物質層の厚みをより厚くしたり、活物質層をプレス等により圧縮して活物質充満率を上げる検討が進められている。活物質層が厚くなるほど、また、活物質充満率が高くなるほど、柔軟性に劣り、活物質層にクラックを生じさせない折り畳み電池の組み立ては、さらに困難となる。

【0023】また、仮に電極活物質層にクラックなく折り畳み電池の組立が行えたとしても、負極活物質にカーボン、正極活物質にコバルト酸リチウム等を使用した場合、充電時には両者とも膨潤することになり、電極層に密着された集電箔には引張応力が生じることになる。折り畳み構造の場合、この応力は曲げ部分でより大きいものとなるため、充放電を繰り返す集電箔等が破れ、集電不能となる可能性があった。

【0024】加えて、セパレータを介して正極と負極が対向して重ね合わされて、電池が形成される場合、各部材の接触が良好でなければ、電極性能を充分に引き出すことはできない。電池面積が大きくなり、また折り畳み構造等により部材積層枚数が増えると接触の問題はさら

に深刻となる。

【0025】リチウム二次電池の開発の課題の一つとして放電容量の増加がある。前記したように体積当りの放電容量については活物質の充満率の向上が課題となる。従来電極活物質としては平均粒径が単一のものを用いていたが、平均粒径が単一であるとその活物質の最高充満率には限界があり(図40)、この平均粒径が小さくなるほどその粉体の充満率は減少する(図41)。即ち図40より粉体体積分率(PVC)が増加すると粉体充満率 ϕ は上昇することがわかるが、ある点(CPVC)より粉体の充満率は一定になることがわかる。

【0026】また、正極には活物質と共に導電剤と成形助剤が組成として含まれており、負極には活物質と成形助剤が含まれている。この場合、組成中の活物質の比率によって活物質の充満率が異なってくる。しかし、現在行われている組成比における最良充満では、体積当りの放電容量は必ずしも満足する値ではなかった。また、成形助剤であるバインダーは活物質等の粉体を結着するため添加しているが、このバインダー量が多すぎると粉体の表面を被覆する厚みが厚くなり、活物質の反応を阻害していることが問題となった。

【0027】また、リチウム二次電池の開発の問題の一つにサイクル寿命の低下がある。特に負極においては様々な種類のカーボン材を用いて負極を作成することにより、サイクル寿命の長いカーボンの検討を行っている。しかし放電容量の大きいカーボンは充電における容量低下率が大きいという問題が生じた。この原因として容量の大きいカーボンでは電極の電位の低下におけるリチウム金属の析出があると考えられた。このリチウムイオンのメタル化により反応性が失われるため、リチウムイオン不足による容量低下や電池内部での短絡が生じ、サイクル寿命が低下していた。

【0028】本発明は、上記のようなリチウム二次電池の問題点を解消するためになされたもので、放電容量及び放電サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提示するものである。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池は、正極活物質として無機酸化物を用い、負極活物質としてカーボンを用いるリチウム二次電池において、正極活物質である無機酸化物、もしくは負極活物質であるカーボンの平均粒径が少なくとも二種以上から構成され、大粒子の粒径を1とした時、小粒子の粒径の比率が0.3以下であるものである。

【0030】また、本発明のリチウム二次電池は、負極活物質がカーボンから成るリチウム二次電池において、負極活物質であるカーボンが、原料もしくは製造条件もしくは特性が異なる、少なくとも二種類以上のもので構成されているものである。

【0031】また、本発明のリチウム二次電池は、正極

組成が正極活性物質である無機酸化物と導電剤である黒鉛と成形助剤であるバインダーとから成るリチウム二次電池において、バインダーが、粉体である正極活性物質と導電剤の表面に被覆されている時、バインダーの平均被覆厚み t_{BC} (nm) が、 $3 \leq t_{BC} \leq 16$ の範囲であるものである。

【0032】また、本発明のリチウム二次電池は、正極組成が正極活性物質である無機酸化物と導電剤である黒鉛と成形助剤であるバインダーとから成るリチウム二次電池において、活性物質が最密充填となる活性物質体積分率を x_{AC} とすると、黒鉛体積分率 x_G が、

$$(1 - x_{AC}) / 3 \leq x_G \leq 1 - x_{AC}$$

の範囲にあるものである。

【0033】また、本発明のリチウム二次電池は、正極活性物質として無機酸化物を用い、負極活性物質としてカーボンを用いているリチウム二次電池において、電極内の空隙率 P (%) が、 $10 \leq P \leq 30$ の範囲にあるものである。

【0034】

【発明の実施の形態】参考例1、参考例1について説明する。市販の $C_{60}O_4$ 粉末を1 kg、アルミナつばに入れ、温度を925℃に設定した電気炉の中に入れ、空气中で3時間焼成した。コバルト酸化物は常に未分解の塩基性炭酸コバルト($2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_3$)を含有しているが、900~950℃で、空气中で焼成することにより、分解し、組成が Co_3O_4 に統一される。図1(a)(b)は各々、コバルト酸化物の熱処理(925℃1時間、空气中)前および後のX線回折結果を示すもので、○印は $LiCoO_2$ 、×印は塩基性炭酸コバルトを示す。図より、この熱処理によって塩基性炭酸コバルトが完全に消滅し、純 Co_3O_4 組成となることがわかる。

【0035】この焼成粉末72.2.4gに、 Li_2CO_3 を33.2.52gとり、乾式ボールミル中で5時間、充分によく混合、粉砕した。次に混合粉末を直径50 mm、厚さ5 mmの成形体にプレス圧500 kg/cm²でプレス成形し、厚さ1 mmのアルミナスペーサの破片をプレス成形体の適当な所に数枚所挟み込み、一分間5度の昇温速度で740℃まで室温から昇温し、空气中、740℃で10時間焼成した。後、そのまま引き続いて一分間5度の昇温速度で820℃まで昇温した後、20時間保持した。後、電気炉の電源を切り、そのまま空温*

*まで冷却した。取り出した焼成粉末を乾式ボールミルを用いて2時間粉砕したのち、模倣式ふるいにより、20ミクロン以上の大きな粒子を取り除いた。

【0036】プレス成形することにより、 $LiCoO_2$ 合成反応が進みやすくなるとともに、プレス成形体を薄く成形するとともに、成形体周囲に適当な隙間を設けることにより $LiCoO_2$ 合成反応の発熱を放熱しやすくした。また、二段階焼成を行うことにより、更に充分に $LiCoO_2$ 合成時の発熱を放熱させ、焼成時の温度上昇を900℃以下に押え、不慮の温度上昇を有効に防止した。

【0037】すなわち、発明者らは熱分析を用いて、鋭意探索の結果、 $LiCoO_2$ 合成時の生成と分解について、次のような知見を得た。図2に $LiCoO_2$ の分解を表わすTG-DTAの測定結果を示す。実験はDTA、点線はTGの変化である。 $LiCoO_2$ そのものは1130℃で分解し、再び Co_3O_4 を生成する(X線回折データは省略する)。分解熱はおよそ82 cal/gである。したがって $LiCoO_2$ の合成温度がこの温度を超えてはならないことは自明である。その上、更に発明者らは図3に示すように、焼成温度を変えた試料のX線回折結果から、930~1030℃間に、不明瞭な分解温度域が存在することを確認した。この分解温度域は、図4に示す赤外吸収スペクトルからも確認される。図4(a)は熱処理試料の赤外吸収スペクトル。横軸は波長(ミクロン)、縦軸は透過率である。数字はピーク波数(cm^{-1})を示す。(b)は同上試料の吸光度比($247 cm^{-1}$ の吸収帯/ $\sim 600 cm^{-1}$ の吸収帯)。横軸は波数(cm^{-1})、縦軸は吸光度比を示す。これより、 $LiCoO_2$ の合成において、この分解温度域(930℃~1030℃)を超えて昇温してはならないことも明白である。1000℃まで昇温すると、異なるものに変質する事実は図4から理解できる。

【0038】しかし、 $LiCoO_2$ の合成時、試料を900℃以上に昇温させないためには、炉の設定温度を900℃に保持するだけでは充分ではない。発明者らが見出した次に述べる合成反応の発熱量の問題が存在する。

【0039】図5には熱分析(TG-DTA)の結果を、また表1には熱量を示した。

【0040】

【表1】

Li/Co比	吸熱 (cal/g)		発熱 (cal/g)	吸熱 (cal/g)	
		減量基準*			減量基準
0.6	13.4	129.4	1.2	74.2	2655
0.8	29.5	220	20.9	40	3060
1.0	48.4	340	38.6		
1.2	49.0	356	36.6		

【0041】試料はLi/C_o比が0.6、0.8、1.0、1.2の四種である。この実験にはC₆₀O₂とLi₂C₂O₃を用いた。Li/C_o=1の組成物について言えば、675℃から吸熱ピーク（吸熱量48.4 cal/g）が開始した後、735℃で終了する。その後、直ちに発熱反応が始まり、900℃以前に終了する。この発熱量ΔHは38.5 cal/gである。試料の比熱は約0.2 cal/g℃であることから、LiC₆₀O₂合成時の発熱量は断熱状態で発生すると考えれば、試料を約200度昇温させるに足る大きさである。すなわち、この発熱分を充分にうまく放散させないと、試料温度が900℃を容易に超えることが推測できる。事実、試料を大量に焼成した場合には、炉の温度を900℃に保っていても、900℃を超えて昇温することを避けることができなかった。

【0042】発熱を充分に放散させ、900℃を超えた不慮の温度上昇を防止するためには、二段階焼成を行った。一段目の焼成温度域としては、735〜785℃が好適である。これにより、735℃からの発熱量のかなりの部分を低温側で放散させることができる。その後、785℃から850℃まで昇温し、二段目の焼成を行う。この時には、先にLiC₆₀O₂の合成反応の発熱を大部分放散させてあるので、不慮の温度上昇が生じにくい。尚、炉温度制御用熱電対を焼成粉末の最中心部に挿入することにより、この目的を確実に達成することができる。

【0043】更にLiC₆₀O₂の合成反応を進めるため、粉末を100 kg/cm²から1000 kg/cm²の圧力で成形する。好適な圧力範囲は用いる金型の大きさや手持ちプレス機の性能などを勘案して決めればよい。この時、成形体の厚みはLiC₆₀O₂合成反応の発熱を充分にすばやく放散させるため、2〜10 mmが好ましい。10 mm以上であれば反応熱が成形体内部にこもりやすく、また2 mm以下では成形体を金形から取り出すが難しい。

【0044】また、焼成時成形体を1〜2 mmの間隙を置いて積層することにより、反応熱の放散と充填率の向上を図ることができる。表2には粉末試料とプレス試料のX線回折強度を示したが、プレスすることにより、合成反応が進みやすくなることがわかる。

【0045】焼成したLiC₆₀O₂の評価は先に述べたように、大ざっぱには、粉末X線回折法で行うことができる。例えば、表2に示したように、

【0046】

【表2】

回折線	粉末 (CPS)	プレス試料 (CPS)
45°	390	764(1.96倍)*
37°	125	261(2.09倍)
18°	357	479(1.42倍)
18° 45°	.86	.68(73倍)
18° 37°	270	1.84(0.8倍)

*：粉末のものとの比

10 【0047】強い三つの回折線（45.2、37.3、18.8度）の絶対強度を見たり、あるいはそれらの比18.8/45.2や18.8/37.3を見たりすることである。しかし、先に説明したように、X線回折の知見は詳細な情報を与えない。

【0048】次に、赤外吸収による評価法について詳細に述べる。図6にはベースランを引いたC₆₀-O伸縮吸収帯の部分を示した。約600 cm⁻¹を中心に持つ斜線領域はC₆₀-O₆（LiC₆₀O₂中ではC₆₀は六ケの酸素に取り囲まれており、Liもまた六ケの酸素に取り囲まれている）のものであり、残りのテイル部分はC₆₀-O₈₋₁₂（酸素が一部位抜けた部分）によるものと考えられる。前者をノーマル部分（A）、後者を非ノーマル部分（B）と呼び、両者の面積の逆比B/A（非ノーマル部分/ノーマル部分）を取ると、この比がLiC₆₀O₂のステイキオメトリー（O/C₆₀）に関連していることが明らかになった（図7）。なお面積はプラニメータなどにより測定する。したがって、試料粉末数mgを0.3 gのよう化セシウム粉末に混合し、錠剤試料を作成し、赤外分光器で測定することにより、容易にそのステイキオメトリーを評価することができる。

30 【0049】更に図8には、LiC₆₀O₂中のリチウムの同位元素であるLi7をLi6に置換した場合の赤外吸収スペクトルを示した。Li6置換により、2799 cm⁻¹の吸収帯は292 cm⁻¹へ、2299 cm⁻¹の吸収帯は239 cm⁻¹へシフトすることが明らかであるので、この二つの吸収帯はLi-O振動に基づくものであると断定できる。シフト比の理論値（7/6の平方根）1.08に比して、両者のシフト比はどちらも1.04とやや小さい。なお、シフトしない二つの吸収帯247 cm⁻¹と224 cm⁻¹は、O-C-O変角振動によるものであると考えられる。先に図4に、247 cm⁻¹吸収帯と598 cm⁻¹吸収帯の吸光度比が、焼成条件を反映して、X線回折強度以上に大きく変化することを示した。したがって、この吸光度比は、C₆₀-O₆結合の完成度とみなすことができる。なぜなら、O-C-O変角振動は全方位的な結晶構造の完成度を反映するからである。

50 【0050】以上述べたことから明らかなように、1000〜2000 cm⁻¹の赤外吸収スペクトルから、LiC₆₀O₂のステイキオメトリー（O/C₆₀）およびC-O

O₂結合の完成度を評価することができた。C_o-O₂結合の完成度は、Li₂CoO₂結晶の層状構造の完成度の有力な指標であり、これが十分に高い方が正極材料として優れた特性を持つことを発明者は確認している。ストイキオメトリの良好な組成物の方がリチウムの出入り能力に関して優れた特性を持つことは自明のことである。したがってこの二つのパラメータは、Li₂CoO₂の正極材料特性を大きく反映するので、リチウム二次電池用正極材料として好適なLi₂CoO₂あるいはLi₂CoO₂を主成分とする組成物の良否を判定する基準とすることができる。以上、赤外吸収スペクトルからLi₂CoO₂の二つの重要なパラメータを評価できることが明らかとなった。

【0051】なお、上記参考例1で作成された粉末1~2mgをとり、0.3gのよう化セシウム粉末とよく混合した後、プレスで直径13mmの錠剤に成形し(成形圧力は2トン/cm²)、パーキンエルマー社製の赤外分光器883により、1000cm⁻¹から200cm⁻¹*

試料 ピーク	A		B		C
	空気	O ₂	空気	O ₂	空気
45.2°	0.63	0.76	0.88	1.09	1.00
37.3°	0.72	0.73	1.09	1.02	1.01
18.6°	0.80	1.42	0.88	0.99	1.52

【0054】試料Aは、O₂中焼成により、18.8度ピークの強度を上げることができる。試料Bは空气中焼成で、37.3度ピーク、O₂中で45.2度ピークの強度を上げることができる。試料Cは空气中焼成でも18.8度ピークの強度を上げることができる。

【0055】参考例3. 市販のLi₂CoO₂粉末のよう化セシウム錠剤を作り、1000cm⁻¹~200cm⁻¹間の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、B/A面積比が0.7であり、C-O-O₂結合の完成度が0.64であった。この粉末を900℃、空气中で2時間焼成し、炉冷した。熱処理後、よう化セシウム錠剤を作り、同様に赤外吸収スペクトルを測定し、評価したところ、B/A面積比が1.15に増加したが、C-O-O₂結合の完成度は0.69と変わらなかった。この熱処理後の粉末を用いて、正極を作成し、リチウム電池を製造し、充放電特性を測定したところ、熱処理前の粉末にくらべて、特性が大幅に改善された。

【0056】参考例4. Co₂O₃ 240.8g (1.0mol) に対し、Li₂CO₃ 88.67g (1.2mol)、LiHCO₃ 40.76g (0.6mol)を秤量し、ボールミルでよく混合した。参考例1においては、焼成する粉末をプレス成型した後、二段階焼成した場合について述べたが、粉末をプレス成型せず、粉末状態のまま、粉末の最中心部に炉温制御用熱電対を挿入した後、900℃で2.5時間空气中で焼成した。焼成粉末内部で合成反応による発熱がたまるわけであるから、※50

*間の赤外吸収スペクトルを測定したところ、O/C_o比の指標として、(非ノーマル部/ノーマル部)の面積比をもとめると、0.7、また247cm⁻¹/600cm⁻¹の吸光度比は1.5が得られた。

【0052】参考例2. 焼成粉末は常に所望のパラメータを持っているとは限らず、適当な後処理により、X線回折強度も含めて、調整する必要に迫られることがある。そうした場合、その試料の二つのパラメータの値に応じて、熱処理温度を500~900℃、また酸素分圧を空気から純酸素の間の適当な値を選んで熱処理することにより、所望のパラメータ値へ変えることができる。これは、後処理中にLi₂CoO₂粉末がその後処理条件に応じて、酸素量を調整し、結晶構造がより完全化するためである。表3には三試料(A, B, C)の例を示した。

【0053】

【表3】

※焼成粉末の最中心部に炉温制御用熱電対を挿入しておけば、粉末内部の昇温分に応じて、電気炉への入力を細かく制御できるので、900℃を超えて温度上昇が起きる心配は無い。粉末の最中心部が最も高温になる傾向があることから、最中心部に熱電対を挿入することは焼成粉末の最高温度を常時検知できることになる。赤外分光器で評価したところ、B/A比は1.0、またC-O-O₂結合の完成度は2.0であった。

【0057】参考例5. なお、上記参考例1ではLi₂CoO₂を合成する際に、Co₂O₃にLi₂CO₃を混合して合成を行ったが、Co₂O₃にLi₂CO₃とLiHCO₃の混合リチウム塩を用いて合成を行うとよい。すなわちLiHCO₃はLi₂CO₃よりも低温で分解しやすい、またLiOHと異なり、空气中のCO₂を吸収することもなく、Li/C_o比の管理が容易である。

【0058】参考例6. 次に参考例6について説明する。Co₂O₃ 8.023gにLi₂CO₃を3.283g、NaHCO₃ 2.511gを自動攪拌で2時間混合した(Na添加量10mol%)。この混合粉末を電気炉で空气中、850℃で20時間焼成した。電気抵抗値を測定したところ20KΩとなった。この値はNaを添加しない時の値1MΩに対し、約1/50となり、導電性の高い物質質になることがわかる。

【0059】Naを置換した試料についてさらに説明する。Naの添加量は10, 20, 30mol%であり、ここで用いたのはCo₂O₃とLi₂CO₃、Na₂CO₃で

あり、乳鉢で十分に粉砕した。図9には、Na添加Li₂CO₃合成時の熱挙動とNa添加量に関するTG-DTA測定結果を示す。横軸は温度(°C)、縦軸は熱量を示す。試料は、添加濃度が10、20、30モル%の4種である。TG-DTA測定結果は升温速度10K/minを示した。Na添加量にかかわらず、350°C付近から460°C付近まで一つのブロードな吸熱ピークを示す。これ以外には熱変化はないのでNaはLiと十分に置換すると推測できる。図10には、この試料のX線回折強度の変化を示した。Naの添加量に対して、強度の強い三つのピークはどれも直線関係を示す。図11(a)(b)(c)は、各々、Naの添加量10、20、30mol%において、回折角 $2\theta = 70 \sim 100^\circ$ 間でスキャンした場合のX線回折結果を示す。回折パターンは、基本的にLi₂CO₃のそれであり、小さな回折ピークでv印を付したものがNa₂CO₃ (ASTM 27-682)、 α -Na₂O₇CO₃ (ASTM 32-1068)、 β -Na₂O₇CO₃ (ASTM 30-1181)などに一致するようである。

【0060】なお、Li₂CO₃へのNa添加は文献(J. Power Sources, 39(1992)313 Bludskars)により報告されており、これによるとNa₂Omol%まで各炭酸塩を用いて、400°C30hr、650°C8hr、900°C8hr焼成で試料を作成している。Na添加によりLiの移動度が上がり、Na濃度5mol%が最良であると結論している。我々の実験結果によるとNa添加量は5mol%を越え30mol%以下が最適であることが得られた。即ち、Na添加量が30mol%を越え、Liがこれ以上減少すると電池の容量が低下する。また、5mol%以下だとLiの移動度が減り、抵抗が低下する。

【0061】参考例7. 次に、Kを置換した試料について説明する。Kの添加量は、10、20、30mol%であり、用いたのはC₂O₃、Li₂CO₃、K₂CO₃である。K添加量20mol%について説明すると、C₂O₃、8.023gにLi₂CO₃を3.283g、KHCO₃、2.002gを自動乳鉢で2時間混合した。この粉末を電気炉で空気中850°Cで20時間焼成した。電気抵抗を測定したところ、43Ωであった。図12に、この試料のTG-DTAの測定結果を示した。360~500°C付近の吸熱ピークはKの添加量が増加するほど小さくなる傾向にあるが、850°C付近の吸熱ピーク(データ未収)は逆の傾向にある。850°C付近の小さな吸熱ピークは加えた添加量が少くLiと置換しない場合にみられるものであり(一時的にLi/C₂O<1となりLi不足を生じるためである。)、Ag₂OやC₂O₃を加えた場合にもみられるものである。図13には、K濃度と三つの回折ピークの回折強度との関係を示した。18.8度ピークのみ回折するものがNa添加の場合と異なっている。図14には、 $2\theta = 70 \sim 100^\circ$

0度間の回折ピークを示した。×をふした小さなピークは帰属不明であるが、強いピークはLi₂CO₃構造のものである。

【0062】以上のように、参考例6、7においては、リチウムの一部をナトリウムやカリウムで置換した結果、焼成組成物として、Li_{1-x}Na_xCO₃やLi_{1-x}K_xCO₃、あるいはLi_{1-x}Na_xLi_{2x}(x₁+x₂=x)などが得られ、KイオンあるいはNaイオンがLi₂CO₃の構造内に取り込まれて、導電性の高い物質になる。

【0063】参考例8. 次に参考例8について説明する。ナトリウム塩あるいはカリウム塩は、炭酸塩あるいは炭酸水素塩あるいは炭酸塩と炭酸水素塩との混合塩あるいは共晶炭酸水素塩として用いることにより、熱分解温度が低くなり低温焼成が可能となるので、結晶構造的に乱れが少ない焼成粉末が得られる。このようであることを示す。C₂O₃、8.023gにLi₂CO₃を3.283g、NaHCO₃、0.837g、KHCO₃、0.501gを自動乳鉢で2時間混合し(Na添加量10mol%、K添加量10mol%)、この粉末を電気炉で空気中850°Cで20時間焼成した。焼成物の電気抵抗を測定したところ、100Ωであった。リチウム塩にこうしたNaHCO₃、Na₂CO₃、KHCO₃、K₂CO₃を単独または混合して添加することはリチウム混合塩の大幅な熱分解温度の低下だけでなく、熔点の低下をも引き起こすので更に低温合成の可能性を大きくひろくするのである。

【0064】参考例9. 次に参考例9について説明する。C₂O₃、8.023gにLi₂CO₃を3.694g、Ag₂O、11.587gを自動乳鉢で2時間混合し(Ag添加量10mol%)。この混合粉末を電気炉で空気中、850°Cで20時間焼成した。焼成途中で分解し、金属粉末を生成するので、非常に敏感で、金属粉末が均一に分散したLi₂CO₃が得られる。Ag₂Oを用いた場合には、Agの一部がLiと置換するので、組成物としてはLi_{1-x}Ag_xCO₃:Ag_y(x+y=添加量)となる。金属粉末は電気伝導度が高いため、結果として、電気伝導度の高い組成物が得られる。電気抵抗値を測定したところ52kΩとなった。

【0065】図15には、Ag₂OをAgとして、10、20、30mol%加えた試料(C₂O₃:Li₂CO₃)のTG-DTA測定結果(空気中)を示した。250°C付近からの吸熱ピークP1は、Agの添加量が増加するほど大きくなるが、これはAg₂OがAg₂O₂に分解する反応に基づくものであり、重量減少がこの温度域で認められる(データ未収)。したがって、この温度以上の温度域では、金属Agの共存下でLi₂CO₃の合成反応が進行していることが明らかである。400°C付近からの吸熱ピークP2は、Ag添加量によりそれほど大きくは変化しないが850°Cからの高温側吸熱ビ

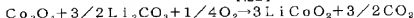
ークは、 A_g の添加量が増加するほど大きくなる傾向にある(データ未取)。

【0066】図16には、 $2\theta=70\sim10$ 度のX線回折ピークを示した。基本的には、 $LiCoO_2$ の回折ピークと金属銀(星印で示す)の回折ピークの二つがある。図17には、 A_g 添加量と回折強度との関係を示す。金属銀からの回折強度は、 A_g 濃度と共に増加し、 $LiCoO_2$ からの回折強度は逆に減少することがわかる。

【0067】なお、上記参考例では酸化銀を添加したが、焼成温度までの温度域で分解し、金属粉末を生成する他の金属酸化物、すなわち酸化金、酸化白金、酸化イリジウム、酸化オスニウム、または酸化パラジウム等でも同様の効果がある。

【0068】参考例10次に参考例10について説明する。 Co_2O_3 、8.023gに Li_2CO_3 を3.694g、 Cu_2O 、7.154gを自動昇降で2時間、混合した(Cu 添加量10mol%)。この混合粉末を電気炉で真空中、850℃で20時間焼成した。電気抵抗値を測定したところ13KΩとなった(添加前1MΩ)。

【0069】電気伝導度の高い酸化物半導体が生じた。 $LiCoO_2$ 粉末中に均一に分散する結果、電気伝導度の高い組成物がえられる。特に Cu_2O を用いた場合には加えた Cu の一部が Li と置換するので、 $Li_{1-x}Co_xCu_xO_2$: (Cu_2O)_y (x+y=添加量)のような組成物がえられる。 Cu_2O は900℃では熱分解しない。なお、 Cu_2O 以外に NiO 、 FeO 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 などは真空中で十分に焼成され、酸化が進むほど電気伝導度が上昇するタイプの半導体であるので、 $LiCoO_2$ あるいは $LiCoO_2$ を主成分とする組成物の合成反応時の酸化により、更に電気伝導度が向上するので好ましい。



【0076】通常、高温合成した $LiCoO_2$ は問題となるほどの酸素不足をかかえていない。すなわち、 $LiCoO_{2-y}$ ($0 < y < 0.3$)でその組成があらわれる。 $LiCoO_2$ 合成中に分解する酸化物から発生する酸素は、上記不足酸素量を補償し、ストイキオメトリーを良くする効果がある。

【0077】酸素不足量を少なくするためリチウムの過酸化酸化物を用いる合成法もある(M, G, S, R, Thomas et al., Mat. Res. Bull. 1., 20 (1985) 1137)。

【0078】 Co に Mn を置換した試料について説明する。 Mn の添加量は10、20、30mol%であり、用いたのは Co_2O_3 、 MnO_2 、 Li_2CO_3 である。図21には MnO_2 添加時のTG-DTA測定結果を示した。 Mn 添加量にかかわらず、360℃付近から480℃

【0070】また、 NiO 、 FeO 、 Cr_2O_3 は、 $LiCoO_2$ 合成反応時に Li と置換するのではなく、 Co と置換する可能性を持つ。すなわち、たとえば NiO を加えると、 $LiCo_{1-x}Ni_xO_2$: NiO_y (x+y=添加量)という組成物がえられる。 FeO 、 Cr_2O_3 の添加についても同様である。

【0071】図18には、 Cu 添加試料($Cu=10$ 、20、30mol%)のTG-DTA測定結果(真空中)を示した。370℃から470℃の吸熱ピークP1は、 Cu 濃度により変化しないが、480℃以上の吸熱ピークP2および810℃からの吸熱ピークP3(図は拡大図)は Cu 濃度の増加につれて増加する傾向にある。図19にはX線回折結果を示した。星印は Cu_2O の回折ピークを示すが、基本的には $LiCoO_2$ が主である。 Cu 添加量10mol%、30mol%には Co_3O_4 の回折ピークが見られるが、これは焼成時間30分の試料であるのでさらに長時間焼成した試料では観察されなかった。

【0072】図20(a)(b)には各々 Cu 添加試料と A_g 添加試料の三つの回折ピーク($2\theta=45$ 、2度、37.3度、18.8度)の回折強度を示した。 Cu 添加試料の方が直線性の成立する濃度範囲が広いことから、 Cu の方が A_g よりも Li と置換しうる濃度範囲が広いと推察できる。

【0073】参考例11次に参考例11について説明する。 Co_2O_3 、8.023gに MnO_2 、8.181g、 Li_2CO_3 を3.694gを自動昇降で2時間、混合した(Mn 添加量30mol%)。この混合粉末を電気炉で真空中、850℃で20時間焼成した。

【0074】 $LiCoO_2$ の合成反応は、次の化学式で示すように余分の酸素を必要とする反応である。



※0℃付近まで、一つの吸熱ピークを示す。これ以外に熱変化が無いので、 Mn は Co と同程度にリチウム化が進行すると考えられる。

【0079】図22には回折角 $2\theta=70\sim10$ 度で測定したX線回折結果を示した。 Mn の添加量が増えるにつれて、リチウムマンガン酸化物の量が増えている。図23には、 MnO_2 添加の赤外吸収スペクトルを示した。矢印で示す波数660 cm^{-1} のピークはスピネル構造に固有のピークである。したがって、この赤外吸収スペクトルから Mn を添加した試料では、 $LiCoO_2$ の層状構造とリチウム化マンガン酸化物のスピネル構造とが共存しており、結晶構造がコンボジット化しているといえる。スピネル構造をもつリチウム化マンガン酸化物は、高性能リチウム二次電池用正極材料として $LiCoO_2$ に匹敵する有力な候補材料である。スピネル構造

は、Liを収容しうる多くのトンネル構造を持っているので、このコンポジット化した結晶構造をもつMn添加組成物は、優れたリチウム収容能力を持っている。即ち容量の高い二次電池が得られる。

【0080】表4には、これまで説明してきたNa、*

添加元素	試料 mol%	LiCoO ₂ (0mol%)	5(mol%)	10(mol%)	20(mol%)	30(mol%)
K		$1.0 \times 10^6 \Omega$	1.0×10^6	3.25×10^6	43	38
Na		1.0×10^6	1.4×10^6	2.0×10^6	1.7×10^6	3.1×10^6
Cu		1.0×10^6	1.0×10^6	1.3×10^6	5.0×10^6	4.0×10^6
Ag		1.0×10^6	2.0×10^6	5.2×10^6	3.1×10^6	41
Mn		1.0×10^6	2.0×10^6	4.2×10^6	4.4×10^6	4.5×10^6
N+Na		1.0×10^6	3.0×10^6	2.0×10^6	100	80

【0082】なお、焼成粉末の電気抵抗測定は次の手順で行なった。めのうの乳鉢で細かく粉砕した焼成粉末を1gとり、プレスで13mmの円盤に 2 ton/cm^2 の圧力で成形した。この成型体の両側を銅板で挟み込み、デジタルボルトメーターで電気抵抗を測定した。

【0083】表4の結果をまずLiCoO₂の前述の文献値と比較する。LiCoO₂の電気抵抗値であるが、先に上げた文献値 $100 \Omega \text{ cm}$ をこの測定円盤サイズに換算すれば、26.5 Ω となる。表4で我々の値は1M Ω である。このくい違いの原因は粉体の粒径やプレス圧力の違いなどが考えられる。尚、これらの具体的な数値が上げられてないので、これ以上の考案は不可能である。

【0084】K添加では、20mol%以上で10万分の1に、またAg添加では30mol%以上で10万分の1になる。Cu添加では20mol%以上で千分の1に、Na添加では30mol%以上で千分の1になっている。なお、Mn添加では電気抵抗の低下は見られない。

【0085】このように、K、Ag、Cu、Naの添加により、本質的に電気抵抗値の高いLiCoO₂を低抵抗とすることができ、正極の内部抵抗を減少させることができる。特に、K添加物とAg添加物で顕著である。Cu添加物やNa添加物でもかなりの効果が期待できる。

【0086】参考例12。次に参考例12について説明する。まず赤外吸収スペクトル(1000から200 cm^{-1})からの評価について述べる。前述したようにCo-O₆伸縮吸収帯(600 cm^{-1})をノーマル部(A)と※

*K、Ag、Cu₂OおよびMnO₂を5、10、20、30mol%加えた試料の電気抵抗測定結果を示した。

【0081】

【表4】

※非ノーマル部(B)に分割し、算出した面積比(B/A)はストイキオメトリー(O/Co)に関連するパラメータである。B/A比が小さいほど、LiCoO₂中の酸素不足が少なく、B/A比が大きいほど、酸素不足が大きくなる。図24に示すように、このB/Aと正極活性物質内のリチウムイオンの拡散係数との関係では、B/A値が2の付近に極大を持つ。なお、リチウムイオンの拡散係数は、一般的な電気化学的測定法であるサイクリックボルタンメトリー法によって測定した。リチウムイオンの拡散係数は、電池反応時の電流に關係し、拡散係数が大きいと反応電流も大きい。拡散係数にして 10^{-12} 以上の値が望ましく、したがってB/Aの範囲は、0.5から3.0が望ましい。

【0087】また、前述のように 247 cm^{-1} の吸収帯(Co-O₆結合の変角振動)と 600 cm^{-1} の吸収帯との吸光度比はCo-O₆結合の完成度を示すと考えられる。この値が小さいほど、完成度が低く、この値が大きいほど完成度が高い。図25に示すように、Co-O₆結合の完成度を示す指標と考えられる 247 cm^{-1} の吸収帯と 600 cm^{-1} の吸収帯との吸光度の比が4までは、活性物質重量あたりの放電容量が増大する。実用に適する放電容量は、 70 mAh/g 以上と考えられるから、吸光度の比としては、0.5~4.0が望ましい。

【0088】以上、この二点の評価は、X線回折結果からは決して得ることができない非常に重要なものである。表5には、添加物に関して、赤外吸収からのまとめを示した。

【0089】

【表5】

添加元素	B/A比	(10mol%~30mol%) C ₆₀ -O ₆ 結合の完成度
Na	0.72~0.84 (低い)	0.47~2.18 (10mol%) (30mol%)
K	1.4で変わらな	0.5~1.8
Ag	1.56~1.78	0.41~0.48
Cu	1.1~1.4	0.39~0.46
Mn	0.93~1.12 (低い)	0.39~0.43

【0090】添加元素の中で、NaとMnだけがB/A比を小さくする効果を持つことが明白である。すなわち、NaとMnの添加は、酸素不足を生じにくくする。それに反して、K、Ag、Cuはそうした特別の効果をもたず、無添加の場合と全く同一のB/A比を与える。

【0091】次に、結晶構造の完成度にも係わるC₆₀-O₆結合の完成度を与える添加元素の影響についてみると、NaとKはほぼ似た効果を持ち、Naの方がややすぐれている印象を受ける。Ag、Cu、Mnについては、それほど異ならず、NaやKに比して、特別にすぐ

れた効果を持たないようである。
【0092】参考例13. 次に参考例13について説明する。本参考例では上記のような正極材料を用いた二次電池及びその製造方法について述べる。図26は本参考例によるリチウム二次電池の断面構成図であり、電極層の成形法として湿式法を用いた。正極は、溶剤としてNMP溶液33重量部に、バインダーとしてPVdF3重量部を溶解させ、バインダー溶液とし、この溶液に正極活性物質1としてLiCoO₂粉末58重量部と導電剤としてグラファイト粉末6重量部を分散させて塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20μmのアルミ箔4上に塗工乾燥後、幅30cm厚さ約150μmの長尺電極シートを作成した。さらに同様にシリコン塗布された塗工基材上に幅30cm、厚さ約150μmとなるよう塗工乾燥後、塗工基材から剥すことにより正極独立膜シートを作成した。

【0093】負極は、溶剤としてNMP溶液33重量部に、バインダーとしてPVdF3重量部を溶解させバインダー溶液とし、この溶液に負極活性物質2としてメソフェーズマクロビーズカーボン粉末62重量部と炭酸リチウム2重量部を分散させて塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20μmの銅箔5上に塗工乾燥後、幅31cm、厚さ約150μmの電極シートを作成した。さらに同様にシリコン塗布された塗工基材上に幅31cm、厚さ約150μmとなるよう塗工乾燥後、塗工基材から剥すことにより負極独立膜シートを作成した。

【0094】図26に示すように、セパレータ3に対し作成した集電箔一体化電極体上に電極独立膜シートを重ねた2層正極及び負極体を対向させ、長さ方向に30cm*50

*mごとに4回つづら折れに折り畳んだ電池要素構造を作成した。セパレータ3は、折り始めと折り終わりのそれぞれに約2cmずつを正極および負極よりはみ出すようにした。その後、これらの電池要素構造を一体でプレスし、各部材の接触を向上させた。

【0095】作成した約30cm角の電池要素をポリエチレン製の枠にはめ、電池要素からはみ出したセパレータとリザーバに接続し、さらに厚さ0.1mmのステンレス板2枚ではさみ、周囲をプレスしながら熱阻着し、4角形の平板状単電池を作成した。

【0096】電池全体を真空容器に入れ、真空(-750mmHg以下)にしたのち、予め設けられている注液口にエチレンカーボネートとジメトキシエタンの1:1混合溶媒に過塩素酸リチウムを1mol/l溶かした電解液を流し込んだ。注液は、乾燥炭酸ガス雰囲気の下ライボックス内でを行い、注液完了後、注液口を溶接、封口した。

【0097】このようにして組み立てた電池は、初回単電池電圧4.2Vまで充電した後、電池電圧3.6V、1.62Wの出力を得た。また、本参考例では、折り畳み電池の電極活性物質層を2層以上とし、これを曲げ加工により折り畳んだのち、密着成形したので、電極活性物質層が薄くなるため、曲げに対する柔軟性が増し、また電極層にクラックを生じることなく電池組立を行なうことが可能となった。さらに、電極製法が湿式成形の場合、膜厚が薄くなることから、成形枚数が増えることを加味しても、乾燥時間は短縮され、製造エネルギーの削減につながった。

【0098】参考例14. 次に参考例14について説明する。本参考例では参考例13と同様に正極塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20μmのアルミ箔上に塗工乾燥後、幅30cm厚さ約300μmの長尺電極シートを作成した。また、参考例13と同様に負極塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20μmの銅箔上に塗工し、乾燥させることにより幅31cm厚さ約300μmの長尺電極シートを数枚作成した。

【0099】作成した正極及び負極体の電池組立準備加工として、図27に示すように、折り畳み電池内面曲率0の曲げ部に相当する部分の活性物質層1、2にスリット

21

8を入れたともに、曲率をもつ曲げ部9に相当する活物質1、2を集電箔4、5から取り除き、電極体を作成した。この正極および負極を予め必要寸法に切断されたセパレータである多孔質ポリプロピレンフィルム（厚さ50 μ m）を挟んで活物質層が向かい合うように重ね、図28に示すような長さ方向に30cmごとに半円柱状の多孔体ポリプロピレン材をスペーサ6として折り返し部に挿入しながら、4回折り畳んだ電池要素構造を作成した。

【0100】以下の電池組立は参考例13と同様に行い、電池試験を行った。このようにして組み立てた電池は、初回単電池電圧4.2Vまで充電した後、電池電圧3.5V、1.58Wの出力を得た。また、長期の充放電サイクルを行っても、特性の顕著な低下は見られなかった。このように本参考例では、曲率部分の電極活物質層を取り除いたので、電極層は平面のみとして扱われ、曲げる必要がないため、クラックを生じることなく電池組立が可能である。また活物質等の材料も無駄なく使用できるため、電極活物質の材料歩留りも向上する。さらに、曲率部分の電極を取り除いた部分は、半円柱状のスペーサが挿入してあるので、電解質リザーバーとしての機能も期待できるほか、電池充放電時に電極の膨張・収縮が生じても曲げ部分のスペーサが集電箔にかかる応力を緩和するため、破断することなく、安定した充放電サイクルが期待できる。

【0101】参考例15、次に参考例15について説明する。本参考例では参考例13と同様に、厚み約300 μ mの連続活物質層の長尺電極を数枚作成した。その後、図29に示されるように3つの電池（電極対）を平行に積み重ねて、参考例13と同様に折り畳み電池を組み上げ、電池試験を行った。内部電池集電箔からリード線7を取り出し3層の電池が並列回路となるように配線した。この後参考例13と同様に組み立てられた電池は、初回単電池電圧4.2Vまで充電した後、電池電圧3.7V、5.00Wの出力を得た。また、長期の充放電サイクルを行っても、特性の顕著な低下は見られなかった。

【0102】このように本参考例では、2つ以上の電池を平行に重ねて折り畳みを行ったので、折り畳み外側部分の電極の曲率は内側部分のそれより大きくなるため、電池組立時にクラックを生じる確率が少なくなる。また、内側部分の電極は小さな曲率となるものの、外側部分にサポートされているため、強度が向上するためクラックの発生が避けられる。さらに電池充放電時にも、曲率の大きい部分では電極層の膨張・収縮による集電箔への応力が比較的小さくなるため、集電箔の破断は抑制される。

【0103】参考例16、次に参考例16について説明する。本参考例では、参考例15と同様に厚み約300 μ mの連続活物質層の長尺電極を数枚作成した。その

22

後、図30(a)(b)に示される様に直交する電池層を交互に重ね合わせながら、折り畳み電池要素構造を組み立てた。曲げ部内側には半円柱状スペーサ6を挿入した。以後参考例13と同様に電池を組み上げ、電池試験を行った。このようにして組み立てた電池は、初回単電池電圧4.2Vまで充電した後、電池電圧3.7V、6.66Wの出力を得た。また、長期の充放電サイクルを行っても、特性の顕著な低下は見られなかった。このように本参考例では2つ以上の電池を直角に重ねて交互に重ね合わせながら折り畳んだので、電極層を折り畳む曲率を電極破断曲率より大きく設計できるため、クラックを生じることなく電極層を折り畳むことが容易になり、製造歩留りが向上する。さらに電池充放電時にも曲率が大きいため、電極層の膨張・収縮による集電箔への応力が比較的小さくなるため、集電箔の破断は抑制される。

【0104】参考例17、次に参考例17について説明する。本参考例では、参考例13の方法に従い、電極塗工液を作成後シリコン塗布基板上に塗工、乾燥後厚み約300 μ mとなるように正極及び負極独立膜シートを作成した。これを電池平面面積30cm角に切断し、図28の構成となるように電池要素を構成させ、以下参考例13と同様に電池要素構造を一体でプレスし、各部分の接触を向上させた。このようにして組み立てた電池は、初回単電池電圧4.2Vまで充電した後、電池電圧3.5V、1.58Wの出力を得た。また、長期の充放電サイクルを行っても、特性の顕著な低下は見られなかった。

【0105】比較例1・・・参考例13と同様に電極塗工液を作成し、集電箔上に塗工乾燥させ、厚み300 μ mの単層塗膜シートを作成し、プレスすることにより比較的高い電圧の電極の正極及び負極の電極シートを作成した。シートサイズは参考例13と同様である。参考例13と同様に、セパレータに対し作成した集電箔一体化電極体上に電極独立膜シートを重ねた正極及び負極部を対向させ、図31に示すような長さ方向に30cmごとに4回つづら折れに折り畳んだ電池要素構造を作成した。この工程の際、曲げ部分で電極層にクラックが生じたり、電極活物質層が集電箔から剥がれることがあったが、参考例13と同様に電池要素構造を作成した。この後、電池構成要素のプレス工程を省いた以外は参考例13と同様に電池を組み立て電池試験を行った。このようにして組み立てた電池は、初回単電池電圧4.2Vまで充電した後、電池電圧3.3V、1.48Wの出力を得た。また、長期の充放電サイクルを行った際、特性の低下率が比較的大きかった。

【0106】比較例2・・・比較例1と同様に電極塗工液を作成し、集電箔上に塗工乾燥させ、厚み300 μ mの単層塗膜シートを作成した。この未プレスのシートを用い参考例13と同様に電池要素構造を作成し、電池組立後、同様に電池試験を行った結果、電池電圧3.4

V、1.53Wの出力を得た。また、長期の充放電サイクルを行った際、特性の低下率が比較的大きかった。

【0107】以上のように、比較的高い電位の高電極活性物質層を不圧縮状態で折り畳んだ後、プレスすることによって、電池特性が向上することが明らかとなった。

【0108】実施の形態1、次に本発明の実施の形態1について説明する。本実施の形態では、正極活性物質として無機酸化物を用い、負極活性物質としてカーボンを用いるリチウム二次電池において、正極活性物質である無機酸化物、もしくは負極活性物質であるカーボンの平均粒径が異なる粒径の粉体を混合することにより充満率を増加させることを目的としている。即ち、最密構造は立方最密構造と六方最密構造があり、単一平均粒径の粉体においてその粒子を球形とすると、その充填率はモデル上は約0.76である。しかし、この粒子間の空隙にはいるような小粒径の粒子をこの大粒径の粒子に混合することにより、充満率を更に増加させることができる。

【0109】塗工溶剤としてNMP溶液33重量部に、バインダーとしてPVdF3重量部を溶解させバインダー溶液とした。この溶液に正極活性物質としてコバルト酸リチウム粉末を平均粒径10 μ mである大粒径粉体に粒径比0.05である小粒径粉体を大粒径に対する小粒径の重量比0.2となるように添加し、全体で58重量部となるようにした。これに導電剤として黒鉛粉末6重量部を分散させて塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20 μ mのアルミ箔上に塗工し、乾燥させることにより約150 μ mの電極シートを作成した。この電極の重量及び体積を測定することにより電極の充満率を得た。この結果充満率は比較例3で示す単一平均粒径の物質質粉体の場合に比べて、充満率が約20%増加した。

【0110】比較例3・・・平均粒径10 μ mである物質質のみを用いた以外は実施の形態1と同様に電極シートを作成し、同様の評価を行なった。充満率は、0.61であった。

【0111】このように正極及び負極活性物質において粒径の異なる少なくとも二種類以上の粉体を混合することにより、活性物質の充満率を向上させることができる。このことにより単位体積当たりの放電容量を増加させることができ、電池性能を向上させることができる。なお、上記実施の形態では小粒径の粒径は大粒径の粒径を1とした時、0.05の例を示したが、小粒径の粒径の比率は0.3以下であれば同様の効果がある。

【0112】実施の形態2、次に本発明の実施の形態2について説明する。本実施の形態では、負極カーボンにおいて電位特性の異なる少なくとも二種類以上のカーボンを混合することにより、負極電位を向上させ、負極におけるリチウム金属の析出を抑えることを目的としている。カーボンは出発原料や焼成温度、焼成時間によって粉体の特性が大きく異なることがわかっている。よって

負極に用いるカーボンにおいてもカーボンの種類によってその電極特性が異なり、容量、電位等違いが大きい。よってこれら特性の異なるカーボン粉体を混合することにより、電位特性の異なるカーボン電極を作成することができる。

【0113】塗工溶剤としてNMP溶液45重量部に、バインダーとしてPVdF5重量部を溶解させバインダー溶液とした。この溶液に負極活性物質としてカーボン粉末の単独の電極電位が約0Vであるものと、約0.2Vであるものを重量比1対1になるように添加し、全体で50重量部となるように塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20 μ mの銅箔上に塗工し、乾燥させることにより約100 μ mの電極シートを作成した。この電極の重量及び体積を測定することにより電極の充満率を得た。また、コイン型セルにて正極にコバルト酸リチウム、電解液にエチレンカーボネート/ジメトキシエタン/過塩素酸リチウムの混合液を用いて電池試験を行った。この結果単独の場合よりも平均電位の降下を抑制することができ、リチウム金属の析出を抑制することができた。

【0114】比較例4・・・平均電極電位が約0Vであるカーボンのみを用いたという以外は実施の形態2と同様に電極シートを作成し、同様の評価を行なったところ、平均電極電位が0V以下になり、電池分解後リチウム金属の析出がみられた。

【0115】実施の形態3、次に本発明の実施の形態3について説明する。本実施の形態では、正極組成の適正化による放電容量向上に関するものである。リチウム二次電池の両電極は粉体を用いているので、成形を行うためにバインダーを添加する必要がある。しかし、過剰な量は電極反応を阻害する恐れがある。前記のようにバインダー量が多いと活性物質充満率に影響をすることもある。このため、スラリーの成形性や電極構造の自由度と活性物質充満率及び電極反応を考慮した適正値を検討した結果、バインダーが、粉体である正極活性物質と導電剤の表面に被覆されている時、バインダーの平均被覆厚み t_b (nm)が、 $3 \leq t_b \leq 16$ の範囲がバインダーの適正値であるとした。

【0116】塗工溶剤としてNMP溶液30重量部に、バインダーとしてPVdFを1.5から4重量部を溶解させ濃度の異なるバインダー溶液を作成した。この溶液に正極活性物質としてコバルト酸リチウム粉末6重量部と導電剤としてグラファイト粉末6重量部を分散させて塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20 μ mのアルミ箔上に塗工し、乾燥させることにより約150 μ mの電極シートを作成した。これらの電極について、コイン型セルにて負極にカーボン電極、電解液にエチレンカーボネート/ジメトキシエタン/過塩素酸リチウムの混合液を用いて電池試験を行った。その結果を図32に示す。この結果バインダーの組成が増加し、粉体

表面での被覆厚みが16 (nm) を越えると放電容量が急減することがわかった。また、強度と成形性から被覆厚みは3 (nm) 以上が望ましい。

【0117】実施の形態4、次に本発明の実施の形態4について説明する。本実施の形態では、正極組成の適正化による充率率向上に関するものである。正極活物質は無機酸化物であり電子導性に乏しいので、導電剤として黒鉛を投入している。電極中の黒鉛濃度が増加すると電極の電子抵抗は減少するが、活物質の充率率は減少することになる。このため活物質の充率率と電極抵抗において適正値を検討し、黒鉛濃度の適正値を求めた。この濃度範囲を図33において説明する。この図の横軸は活物質の体積分率 x_A ($=V_A/(V_A+V_G)$)、 V_A は活物質体積、 V_G は黒鉛体積)、縦軸は活物質充率率 ϕ_A と黒鉛充率率 ϕ_G を示したものである。この図より活物質体積分率が上昇するほど活物質充率率は上昇することがわかる。しかし、ある濃度において充率率が飽和することがわかる。この最密充填の値を ϕ_{AC} とし、この時の活物質体積分率を x_{AC} とするとこの時の黒鉛濃度は $1-x_{AC}$ となる。よってこの濃度以下であれば活物質充率率は最密充填になる。しかし、黒鉛濃度が低くなると抵抗が大きくなるので濃度の下限としては抵抗上昇による電圧損失の量より決定した。即ち、黒鉛体積分率 x_G ($=V_G/(V_A+V_G)$) が以下の範囲が最適である。

$$(1-x_{AC})/3 \leq x_G \leq 1-x_{AC}$$

【0118】塗工溶剤としてNMP溶液30重量部に、バインダーとしてPVdFをバインダー被覆厚みが12 nmとなるように溶解させバインダー溶液とした。この溶液に正極活物質としてコバルト酸リチウム粉末60重量部と導電剤としてグラファイト粉末3から8重量部を分散させて塗工液を作成した。この塗工液を集電体である厚さ20 μ mのアルミ箔上に塗工し、乾燥させることにより約150 μ mの電極シートを作成した。この電極の重量及び体積を測定することにより電極の充率率を得た。この電極の電子抵抗をミロオメータにより測定を行った。また、コイン型セルにて負極にカーボン電極、電解液にエチレンカーボネート/ジメチルエチレン/過塩素酸リチウムの混合液を用いて電池試験を行った。その結果を図34から図35に示す。この結果、黒鉛濃度を下げると活物質充率率はある黒鉛濃度で飽和することがわかり、この濃度以下、即ち $x_G \leq 0.13$ で電極を作成すれば活物質充率率は最も高い値になることがわかる(図34)。しかし、黒鉛は導電剤であるので組成比が下がるに電極の電子抵抗が増加することがわかる(図35)。従って $0.05 \leq x_G$ とするとよい。

【0119】実施の形態5、次に本発明の実施の形態5について説明する。本実施の形態では、電極組成の適正化による放電容量の向上に関するものである。電極は多孔質でありこの間に電解液が入り、活物質と反応を行っている。よってこの電解液が入り込む空隙が適量存在

することが必要となる。空隙率P (%) の適正値は $10 \leq P \leq 30$ の範囲がよい。

【0120】即ち、実施の形態1から実施の形態4で作成した正極の空隙率を測定し、この値と重量当りの放電容量との関係を図36に示した。この結果空隙率が10 %以下になると放電容量が急減することがわかった。また、30 %以上になると体積当りの放電容量が低下することがわかった。

【0121】なお、電極構造の改良により充率率を増加させた場合の放電容量の増加の割合を示した図を図37に示す。この図より充率率を増加させるほど放電容量は増加することがわかる。

【0122】なお、以上実施の形態1から実施の形態5に示したリチウム二次電池の電極において、電極作成における塗工溶剤のバインダー1重量部に対する割合は5 ~ 30重量部、好ましくは8 ~ 20重量部であることが望ましい。作製方法の一例としては該バインダーを塗工溶剤に溶解させバインダー溶液を作成し、この溶液に活物質等を分散させたものを基体もしくは電極集電体上に成形する方法等がある。上記バインダーとしては特に限定はしないが、フッ素樹脂が特に好ましく、一例としてはポリフッ化ビニリデン(PVdF)やポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が挙げられる。上記溶剤としては前記バインダーを溶解し得るものならは特に限定はしないが、一例としてはN-メチルピロリドン(NMP)、N,Nジメチルホルムアミド(DMF)等が挙げられる。上記負極活物質としては特に限定はしないが、一例としてはグラファイト、グラシーカーボン、カーボンブラック、コークス、熱分解炭素、炭素繊維等の炭素材料が挙げられる。上記正極活物質としては特に限定はしないが、一例としては TiS_2 、 MoS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の無機化合物等が列挙される。上記集電体としては、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス等の箔、メッシュ、エキスパンドメタル等が挙げられる。該バインダーを用いて上記のように作成した電極を非水電解液電池に用いる場合、負極もしくは正極としても用いることができ、かかる電極の電解質もしくは電解液についても特に限定されるものではなく、従来と同様のものを用いることができる。

【0123】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、正極活物質として無機酸化物を用い、負極活物質としてカーボンをを用いるリチウム二次電池において、正極活物質である無機酸化物もしくは負極活物質であるカーボンの平均粒径が少なくとも二種類以上から構成され、第1粒子の粒径を1としたときの小粒子の粒径の比率が0.3以下であるリチウム二次電池電極構造にすることにより、従来よりも活物質充率率の高い電極が得られ、単位体積当りの放電容量を上昇させることができ、リチウム二次電

池の性能を向上させることができる。

【0124】また、負極活物質がカーボンから成るリチウム二次電池において、負極活物質であるカーボンの原料もしくは製造条件もしくは特性が異なるもので少なくとも二種類以上から構成されているリチウム二次電池電極構造にすることにより、負極の電位低下を抑制することができた。このため負極カーボン内の電位の低下によるリチウム金属の析出を防ぐことができ、リチウムイオンのメタル化による容量低下や電極内部短絡を抑制することによりサイクル寿命を延命することができた。

【0125】また、正極組成が正極活物質である無機酸化物と導電剤である黒鉛と成形助剤であるバインダーとから成るリチウム二次電池において、成形助剤であるバインダーが物性である正極活物質と導電剤の表面に被覆しているとき、バインダーの平均被覆厚 t_b (nm) が $3 \mu\text{m} \leq t_b \leq 16$ の範囲であるリチウム二次電池電極構造を作成することにより、バインダーによる活物質表面でのリチウムイオンの反応の阻害を防ぐことができ、重量当りの放電容量を上昇させることができた。

【0126】また、正極組成が正極活物質である無機酸化物と導電剤である黒鉛と成形助剤であるバインダーとから成るリチウム二次電池において、活物質が最密充填となる活物質体積分率を x_{ac} とすると、黒鉛体積分率 x_g が以下の範囲にあるリチウム二次電池電極構造にすることにより、活物質充填率の高い電極を作成することができる。

$$(1 - x_{ac}) / 3 \leq x_g \leq 1 - x_{ac}$$

このため単位体積当りの放電容量の大きい電極を作成でき、なおかつ電極の抵抗も適正な値にすることができる。

【0127】また、正極活物質として無機酸化物を用い、負極活物質としてカーボンを用いているリチウム二次電池において、電極内の空隙率 P (%) が $10 \leq P \leq 30$ の範囲内にあるリチウム二次電池電極構造にすることにより、活物質と電解液間のリチウムイオンの反応が円滑になり、重量当りの放電容量を増加させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の参考例1に係わるコバルト酸化物の熱処理前後のX線回折結果を示す説明図である。

【図2】 $\text{Li} / \text{C} / \text{O}_2$ の分解を表わすTG-DTAの測定結果を示す説明図である。

【図3】 熱処理試料のX線回折強度を示す特性図である。

【図4】 熱処理試料の赤外吸収スペクトル及び吸光度比を示す特性図である。

【図5】 $\text{Li} / \text{C} / \text{O}_2$ 比に関するTG-DTAの結果を示す説明図である。

【図6】 $\text{C} - \text{O} - \text{O}$ 伸縮吸収帯を示す説明図である。

【図7】 $\text{Li} / \text{C} / \text{O}_2$ のストイオメトリーと B/A

面積比を示す説明図である。

【図8】 $\text{Li} / (7) \text{C} / \text{O}_2$ および $\text{Li} / (6) \text{C} / \text{O}_2$ の赤外吸収スペクトルを示す特性図である。

【図9】 本発明の参考例6に係わる Na 添加 $\text{Li} / \text{C} / \text{O}_2$ ：合成時の熱挙動と Na 添加量に関するTG-DTA測定結果を示す説明図である。

【図10】 本発明の参考例6に係わるX線回折強度の変化を示す特性図である。

【図11】 本発明の参考例6に係わるX線回折強度の変化を示す特性図である。

【図12】 本発明の参考例7に係わる K 添加 $\text{Li} / \text{C} / \text{O}_2$ ：合成時の熱挙動と K 添加量に関するTG-DTA測定結果を示す説明図である。

【図13】 本発明の参考例7に係わるX線回折強度の変化を示す特性図である。

【図14】 本発明の参考例7に係わるX線回折強度の変化を示す特性図である。

【図15】 本発明の参考例9に係わる Ag 添加 $\text{Li} / \text{C} / \text{O}_2$ ：合成時の熱挙動と Ag 添加量に関するTG-DTA測定結果を示す説明図である。

【図16】 本発明の参考例9に係わるX線回折強度の変化を示す特性図である。

【図17】 本発明の参考例9に係わるX線回折強度の変化を示す特性図である。

【図18】 本発明の参考例10に係わる Cu 添加 $\text{Li} / \text{C} / \text{O}_2$ ：合成時の熱挙動と Cu 添加量に関するTG-DTA測定結果を示す説明図である。

【図19】 本発明の参考例10に係わるX線回折強度の変化を示す特性図である。

【図20】 本発明の参考例10と参考例9に係わるX線回折強度の変化を示す特性図である。

【図21】 本発明の参考例11に係わる Mn 添加 $\text{Li} / \text{C} / \text{O}_2$ ：合成時の熱挙動と Mn 添加量に関するTG-DTA測定結果を示す説明図である。

【図22】 本発明の参考例11に係わるX線回折強度の変化を示す特性図である。

【図23】 本発明の参考例11に係わる赤外吸収スペクトルを示す特性図である。

【図24】 本発明の参考例12に係わる B/A とリチウムイオンの拡散係数との関係を示す説明図である。

【図25】 本発明の参考例12に係わる吸光度比と放電容量との関係を示す説明図である。

【図26】 本発明の参考例13によるリチウム二次電池を示す断面構成図である。

【図27】 本発明の参考例14によるリチウム二次電池の製造方法を示す説明図である。

【図28】 本発明の参考例14によるリチウム二次電池を示す断面構成図である。

【図29】 本発明の参考例15によるリチウム二次電池を示す構成図である。

【図30】 本発明の参考例16によるリチウム二次電池を示す構成図である。

【図31】 従来の折り畳み型リチウム二次電池を示す構成図である。

【図32】 本発明の実施の形態3に係わるバインダーの粉体への被覆厚みと正極の重量当りの放電容量の関係を示す特性図である。

【図33】 活物質/黒鉛の系のジオメトリーを示す説明図である。

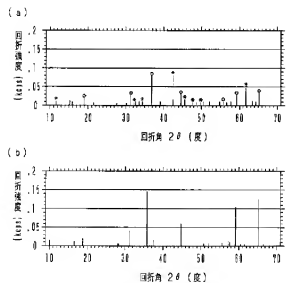
【図34】 本発明の実施の形態4に係わる黒鉛体積分率を変化させたときの正極活物質充填率を示す特性図である。

【図35】 本発明の実施の形態4に係わる黒鉛体積分率を変化させたときの正極の比抵抗を示す特性図である。

【図36】 本発明の実施の形態5に係わる正極内の空隙率と放電容量との関係を示す特性図である。

【図37】 活物質充填率を変化させた場合の単位体積当りの放電容量を示す特性図である。

【図1】



【図38】 従来のコイン型電池の構造を示す構成図である。

【図39】 従来のクラッド式鉛電池の構造を示す構成図である。

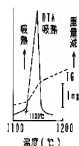
【図40】 粉体/バインダーのジオメトリーを示す説明図である。

【図41】 粉体の平均粒径と充填率との関係を示す説明図である。

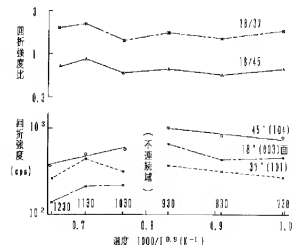
【符号の説明】

- 10 正極活物質層
- 2 負極活物質層
- 3 セパレータ
- 4 正極集電箔
- 5 負極集電箔
- 6 折り畳み電池曲げ部スペーサー
- 7 集電用リード線
- 8 電極活物質層スリット位置
- 9 電極活物質層離型部
- 10 シール材

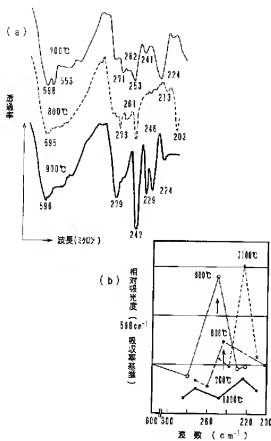
【図2】



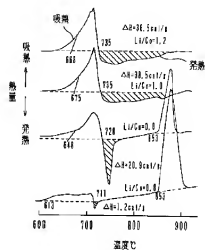
【図3】



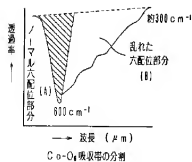
【図4】



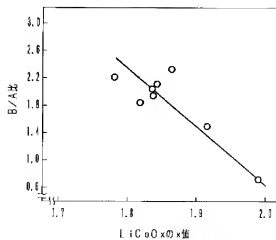
【図5】



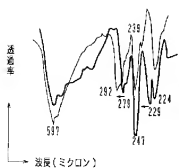
【図6】



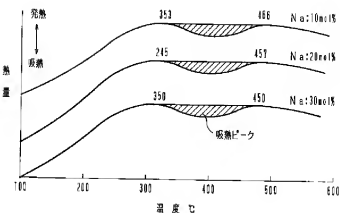
【図7】



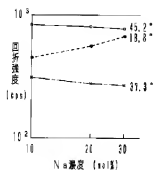
【図8】



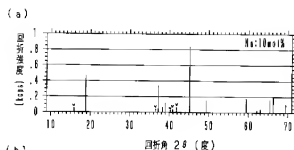
【図9】



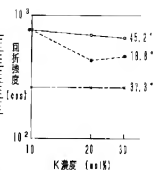
【図10】



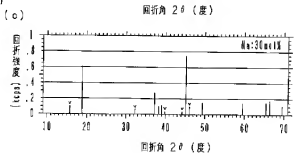
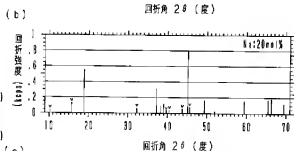
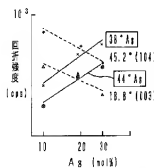
【図11】



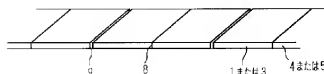
【図13】



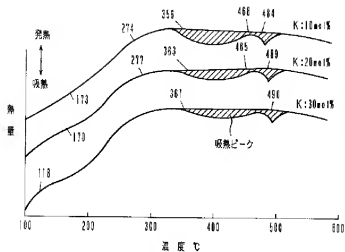
【図17】



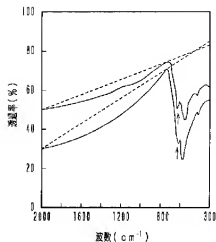
【図27】



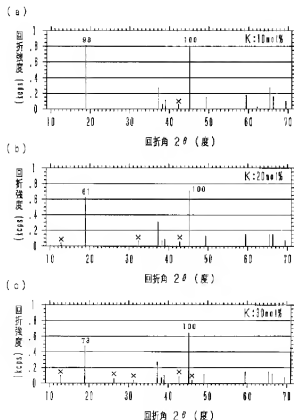
【図12】



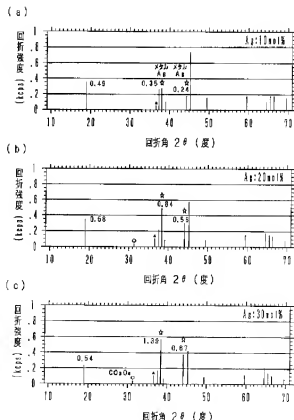
【図23】



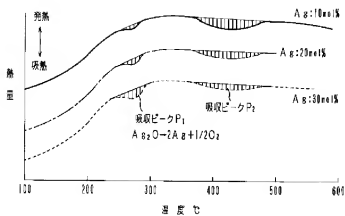
【図14】



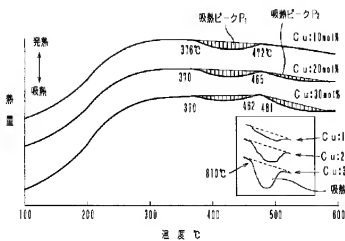
【図16】



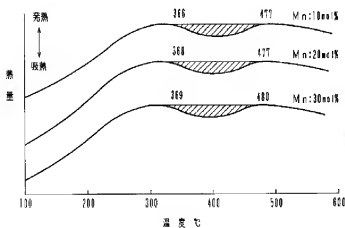
【図15】



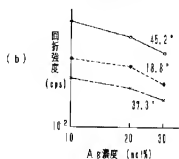
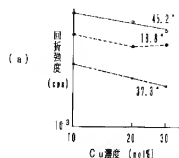
【図18】



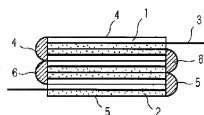
【図21】



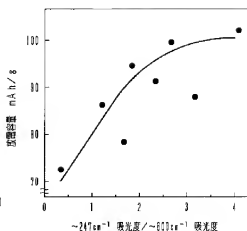
【図20】



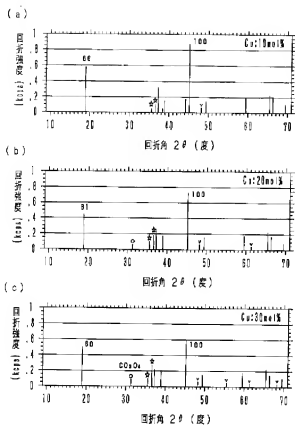
【図28】



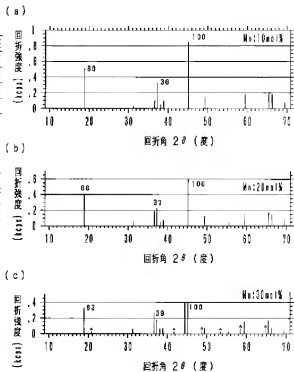
【図25】



【図19】

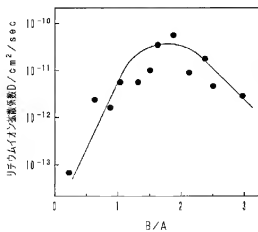


【図22】

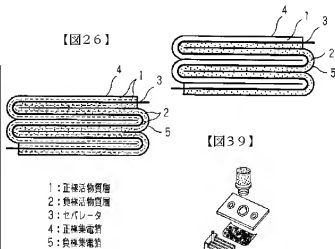


【図31】

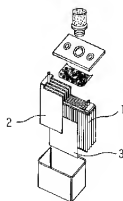
【図24】



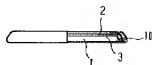
【図26】



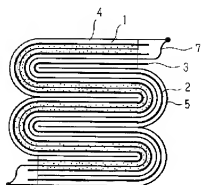
【図39】



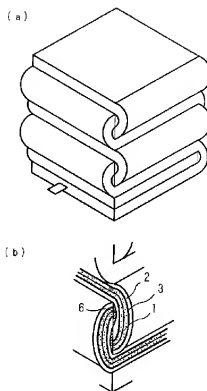
【図38】



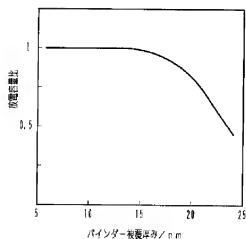
【図29】



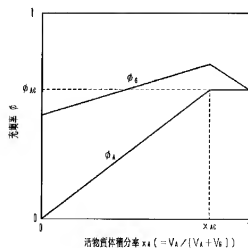
【図30】



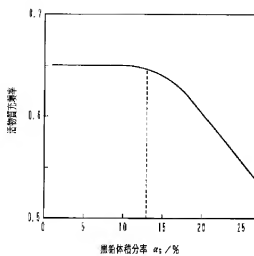
【図32】



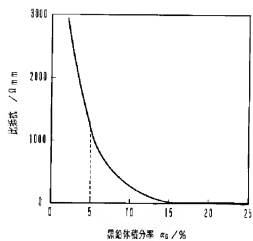
【図33】



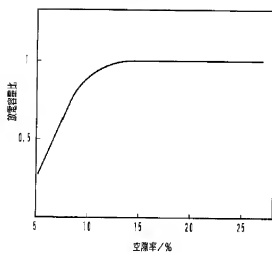
【図34】



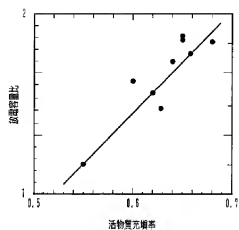
【図35】



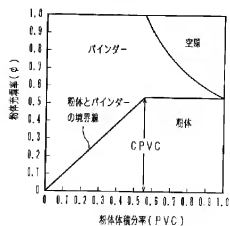
【図36】



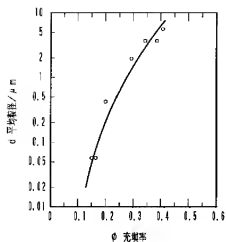
【図37】



【図40】



【図41】



フロントページの続き

(72)発明者 花房 潔
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社中央研究所内

(72)発明者 西村 隆
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社中央研究所内

(72)発明者 塩田 久
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社中央研究所内

(72)発明者 白神 昭
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社中央研究所内